

申請日期	77.5.12
案 號	77103118
類 別	C22 C21/00, 33/00, C09B35/00

(以上各欄由本局填註)

發明
新型 專利說明書

一、發明 名稱 創作	金屬基質複合物及其製法		
二、發明 創作人	姓 名 籍 貫 (國 籍) 住 居 所	(1) 丹尼·R·懷特 (Danny R. White) (2) 安德魯·W·烏爾喀特 (Andrew W. Urquhart) (3) 邁克爾·K·埃格哈傑寧 (Mishael K. Aghajanian) (4) 戴夫·K·葛禮伯 (Dave K. Creber) (1)(2)(3) 美 國 (4) 加拿大 (1) 美國馬里蘭州厄頓市希爾克萊特路5號 (5 Hillcrest Lane Elkton, Maryland 21921 U.S.A.) (2) 美國德拉瓦州紐華克市柏里德西耳路48號 (48 Bridleshire Road Newark Delaware 19711 U.S.A.) (3) 美國馬里蘭州貝耳埃市赫斯達耳巷604號 (604 Helmsdale Court Bel Air, Maryland 21014 U.S.A.) (4) 加拿大安大略省京斯頓市威靈頓大道195號 (195 Willingdon Avenue Kingston, Ontario Canada K7L 4H9)	
三、申請人	姓 名 (名 稱) 籍 貫 (國 籍) 住 居 所 (事務所) 代 表 人 姓 名	藍賽德科技公司 (LANXIDE TECHNOLOGY COMPANY, LP) 美 國 美國德拉瓦州紐華克查利工業園區 (Tralee Industrial Park, Newark Delaware 19711, U.S.A.) 馬克·S·紐寇克 (Marc S. Newkirk)	

強度及硬度以及金屬基質之延性及韌性，而顯示極有希望可供各種應用。通常，一種金屬基質複合物相對於該基質金屬本身而言，將會顯示在諸如強度、勁度、耐接觸磨損性，及高溫強度保持特性上有所改進，但任何既定特性可予改進之程度主要視特定組份、其容積或重量分數、以及形成該複合物之處理而定。例如以陶瓷諸如細粒、小片、或晶鬚形式碳化矽予以加強之鋁基質複合物由於其相對於鋁之較高勁度、耐磨性及高溫強度而令人發生興趣。

曾經有人說明種種製造鋁基質複合物之冶金技術，其範圍包括以粉末冶金技術為基礎乃至諸如藉壓力鑄造與液態金屬滲透有關之種種方法。利用粉末冶金技術，係將粉末形式之金屬及粉末、晶鬚、切碎纖維等形式之加強材料摻和，然而予以冷壓及燒結，或者予以熱壓。

利用習知方法藉粉末冶金術製造金屬基質複合物，對於可獲得之製品之特性具有某些限制。複合物中陶瓷相之容積分數通常限制於大約百分之四十。壓製作業對於可獲得之實際大小也有限制。不作後續之加工處理（例如成形或機製）或者不依賴複雜之壓機，則僅可有較簡單之製品形狀。在燒結時也可能由於致密體之及晶粒增長而發生不均勻之收縮以及微結構之不均勻。

1976年7月20日授予康奈爾(J.C. Cannell)等人之美國專利3,970,136號說明一種形成金屬基質複合物之方法，該複合物結合一種具有預定纖維方向型式之纖維加強物，例如碳化矽或氧化鋁晶鬚。該複合物係藉將平行之共平面

纖維墊或氈置於一鑄模內而至少在若干墊之間有一熔融金屬例如鋁之儲器，並施加壓力以迫使熔融金屬滲透墊片並且圍繞定向之纖維所製成。熔融金屬可於在壓力下被迫使在諸墊片之間流動時傾注於墊片堆上。據報導在複合物中加強纖維載量以容積計約達50%。

上述滲透法由於其依賴外部壓力以迫使熔融基質金屬通過纖維墊片堆而受到壓力誘導流方法之捉摸不定，亦即可能之基質形成不均勻、多孔等所影響。即使熔融金屬可在纖維陣列內之多處部位予以導入，也可能有性質之不均勻。因此，需設有複雜之墊片/儲器陣列及流動通道，以完成纖維墊片堆之適當而均勻之滲透。而且，由於難以滲入大墊片容積，上述壓力滲入法僅可達成對基質容積部份之較低度加強，尤有進者，需要鑄模以容納加壓之熔融金屬，這增加該方法之費用。最後，上述方法限於滲入對正之微粒或纖維並非針對形成以隨意定向微粒、晶鬚或纖維形式之材料予以加強之鋁金屬基質複合物。

在製造填充鋁基質氧化鋁之複合物時，鋁不易使氧化鋁沾濕，因此難以形成一致之產品。先前技藝對此問題建議種種解答。一種如此之方法，為以揮發性金屬（例如鎳或鎢）塗佈氧化鋁，然後連同鋁予以熱壓。在另一項技術，鋁係與鋰作成合金，並且氧化鋁可予塗佈二氧化矽。但此等複合物顯現性質之變化，或則塗層可能使填料變質，或則基質含有可能影響金屬特性之鋰。

授予葛瑞姆蕭 (R.W. Grimshaw) 等人之美國專利

4,232,091號克服先前技藝生產鋁基質氧化鋁複合物之若干困難。此項專利說明施加75-375克/平方公分壓力以迫使鋁(或鋁合金)進入已予預熱至攝氏700至1050度之氧化鋁纖維或晶鬚墊片。在所成之實心鑄件中，氧化鋁對金屬之最大容積比為0.25/1。由於其依賴外力完成滲入，此方法受到很多與康奈爾等人者之相同缺失所影響。

歐洲專利申請公告115,742號說明以熔融鋁填充預成形氧化鋁基質之空隙而製造特別可供作電解槽組件使用之鋁氧化鋁複合物。該項申請案強調氧化鋁之不可被鋁沾濕性，因此採用種種技術以使氧化鋁沾濕整個壓片。例如，氧化鋁係予塗佈鈦、銻、鉛或銨之二硼化物之一種潤潮劑或一種金屬即鋰、鎂、鈣、鈦、鉻、鐵、鈷、鎳、鋅、或鉛。採用惰性氣體諸如氬，以有助沾濕及滲入。此項參考資料也說明施加壓力以使熔融之鋁滲透未塗佈之壓片。在此方面，係藉將孔隙排空然後施加壓力至惰性氣體(例如氬)中之熔融鋁而完成滲入。或則，可在熔融鋁滲入填滿空隙前以汽相鋁凝積滲入壓片以使表面潤濕。為確定鋁留存於壓片之孔隙內，則需要例如在攝氏1400至1800度在真空或在氬氣中之熱處理。壓迫滲入之材料曝露於氣體或去除滲透壓力將會造成鋁自該體之喪失。

歐洲專利申請公告94353號中也說明使用潤濕劑以完成以熔融之金屬滲入電解槽中之氧化鋁組件。此項公告說明以一有陰極電流饋線作為槽襯或基片之槽藉電解冶金法生

產鋁。為保護此基片免於觸及熔融之水晶石，係在該槽啟動以前或在浸於藉電解法所產生之熔融鋁中時，將一薄塗層之潤濕劑及溶解度抑制劑施加至氧化鋁基片。所揭示之潤濕劑有鈦、鋯、鉛、矽、鎂、鈮、鉻、銱或鈣，而據稱以鈦為較佳之潤濕劑。據說明硼、碳及氮之化合物為可用以抑制潤濕劑在熔融鋁中之溶解度。但該項參考資料並未對製造金屬基質複合物或對在氮氣中形成此種複合物提出建議。

除了應用壓力及潤濕劑外，該案並且揭示，所施加之真空將會有助熔融之鋁滲入多孔之陶瓷致密體內。例如，1973年2月27日授予蘭汀漢(R.L. Landingham)之美國專利3,718,441號報導在低於 10^{-6} 陶爾(torr)之真空下以熔融之鋁、鈹、鎂、鈦、鈮、鎳或鉻滲入陶瓷致密體內(例如碳化硼、氧化鋁及氧化鈹)。 10^{-2} 至 10^{-6} 陶爾之真空曾造成陶瓷之熔融金屬不良潤濕達到金屬不自由流入陶瓷間孔空間之程度。但據稱在真空減低至低於 10^{-6} 陶爾時曾使潤濕獲得改進。

1975年2月4日授予賈瑟(G.E. Gazza)之美國專利3,864,154號也說明利用真空以完成滲透。此項專利說明將 AlB_{12} 粉末之冷壓致密體加載至冷壓鋁粉之床上。然後使另外之鋁位於 AlB_{12} 粉致密體之頂部。將一坩堝置於真空爐內，此坩堝裝有“夾於”二層鋁粉間之 AlB_{12} 致密體。該爐予以抽空至約為 10^{-5} 陶爾以容許放氣。隨後使溫度升高至攝氏1100度並予保持3小時。在此等狀況，熔融之鋁

便滲透多孔之 AlB_{12} 致密體。

如以上所述，先前技藝依賴利用施加之壓力、真空、或潤濕劑以完成金屬滲入至陶瓷塊內。上述先前技藝沒有一種討論或建議在大氣壓力下以熔融之鋁自然滲入陶瓷材料內。

發明之概述

本發明包含以含有至少約1%(以重量計)較佳為至少約3%(以重量計)鎂之熔融鋁滲入一可滲透之陶瓷填料或有填料塗層之陶瓷塊而製造一種金屬基質複合物。滲入為自然發生而無需外部壓力或高度真空。在有一種包含約10至100%較佳為至少約50%(以容積計)氮，其餘為非氧化氣體例如氫之氣體存在溫度至少約為攝氏700度時，使熔融金屬合金源接觸於該填料塊。在此等狀況下，熔融鋁合金在正常大氣壓滲入陶瓷塊，以形成一種鋁基質複合物。在希望量之陶瓷材料已滲入有熔融之合金時，溫度予以降低以使合金固結，藉以形成一種實心之金屬基質結構嵌入加強陶瓷材料。所供給之熔融合金源通常並且較佳為將會足以容許滲入在基本上進行至陶瓷塊之邊界。在根據本發明之製成之鋁基質複合物中陶瓷填料之量可能過高。就此方面而言，可達到填料對合金比大於1:1。

在一項實施例，係藉使一合金體位於靠近或接觸於一可滲透之陶瓷填料床而將熔融鋁合金源輸至陶瓷塊。該合金及床予以在高於合金熔點之溫度，在所施加之壓力或真空存在時曝露至含氮氣體，因而熔融之合金自然滲入相鄰或

周圍之床。在溫度降低至低於合金之熔點時，便獲得一種嵌入陶瓷之實心鋁合金基質。當然可使一實心鋁合金體位於靠近填料塊，然後使金屬熔化並容許滲入填料塊，或者合金可予公開熔化然後再倒於填料塊上。

根據本發明所製成之鋁基質複合物通常含有氮化鋁在鋁基質中作為一種間斷相。氮化物在鋁基質中之量可依諸如溫度之選擇、合金組份、氣體組份及陶瓷填料諸因素而改變。而且，如果在完成滲入後，在氮化大氣中之高溫曝露予以繼續，便可在複合物之露出表面上形成氮化鋁。沿外表面之散佈氮化鋁之量以及氮化作用之深度，可藉控制系統中之一項或多項因素例如溫度而予以改變，因而可使複合物之某些特性適合，或提供一種例如有一氮化鋁外皮作為磨損面之鋁基質複合物。

本文中所稱"其餘為非氧化氣體"一詞，意指除了元素氮外，存在之任何氣體係一種在作業狀況下與鋁實際不起反應之惰性氣體或還原氣體。在所使用之(諸)氣體中可能作為雜質存在之任何氧化氣體(除氮以外)，均不足以使金屬發生任何重大程度之氧化。

"陶瓷"、"陶瓷材料"、"陶瓷填料"或"陶瓷填充材料"諸詞，當然意指包括陶瓷填料本身，諸如氧化鋁或碳化矽纖維，以及塗佈填充材料之陶瓷諸如塗佈氧化鋁或碳化矽之碳纖維以保護碳免於受熔融金屬侵蝕。而且，在該方法中所使用之鋁除了摻有鎂外，當然基本上可為純鋁或商用純鋁，或可摻有其他成份諸如鐵、矽、銅、錳、鉻、及類似

成份。

附圖之簡要說明

附圖示根據本發明之方法所製成之鋁基質複合物之顯微結構，其中：

圖1為實際根據實例3在攝氏850度製成之一種氧化鋁加強鋁基質複合物放大400倍所攝取之顯微照相；

圖2為實際根據實例3a但在溫度為攝氏900度歷時24小時所製成之一種氧化鋁加強鋁基質複合物放大400倍所攝取之顯微照相；以及

圖3為實際根據實例3b但在溫度為攝氏1000度歷時24小時所製成之一種氧化鋁加強鋁基質複合物(使用較粗之氧化鋁顆粒，亦即90粒度代替220粒度)放大400倍所攝取之顯微照相。

詳細說明

根據本發明之方法係在有一種含氮氣體存在時將一種在熔融狀態之鋁鎂合金接觸於或輸至一塊可滲透陶瓷材料例如陶瓷微粒、晶鬚或纖維，並且熔融鋁合金自然並逐漸滲入可滲透陶瓷塊。如下文更詳細解釋，自然滲入及形成金屬基質之程度將會依作業狀況而改變。合金自然滲入陶瓷塊造成一種鋁合金基質嵌於陶瓷材料之複合物產品。

根據紐寇克(M.S. Newkirk)等人於1986年1月15日所提出之共同待決共同讓與之美國專利申請案818,943號，先前曾已發現，在一熔融鋁合金體曝露於一種氮化大氣，例如合成氣體(一種以容積計為96/4 氮/氫混合物)時，氮化

鋁便形成於其表面並且自其增長。而根據紐寇克等人於1986年1月17日所提出之共同待決共同讓與之美國專利申請案819,397號曾發現，當一塊以合成氣體滲透之多孔填料微粒塊保持接觸於一種熔融鋁合金時，便在此塊內形成互相連接之氮化鋁晶粒之一種基質結構。因此令人驚訝地發現，在氮化大氣中，一種熔融鋁鎂合金自然滲入一可滲透之陶瓷材料塊而形成一種金屬基質複合物。

在本發明之方法所採用之狀況下，陶瓷塊或體係可足夠滲透以容許氣態氮滲透該體並接觸熔融金屬，並且容納熔融金屬之滲入，因而熔融鋁合金自然滲入滲透氮之陶瓷材料以形成一種鋁基質複合物。自然滲入及形成金屬基質之程度將會依一組既定之處理狀況，亦即鋁合金之鎂含量，另外摻雜元素之存在、填料之大小、表面狀況及類型、氣體之氮濃度、時間及溫度而改變。為求自然發生熔融鋁之滲入，鋁予以按合金重量摻雜至少約1%而較佳為至少約3%之鎂。合金中可包括一種或多種輔助摻雜元素例如矽、鋅、或鐵，此等元素可能影響鎂可使用於合金中之最低量。某些元素已知可能自鋁之熔化物揮發，此係依時間及溫度而言，因此在本發明之方法中可能發生鎂及鋅之揮發。因此宜於採用一種在最初含有以重量計至少約1%鎂之合金。該方法係予在作業狀況下在一種含有至少約10容積百分數之氮而其餘為一種非氧化氣體之氮大氣存在時進行。在實際完成陶瓷塊之滲入後，金屬例如藉在氮大氣中冷卻予以固結，因而形成在基本上嵌入陶瓷填料之實心金屬基質。

由於鋁鎂合金使陶瓷潤濕，故預期在金屬與陶瓷之間有良好之黏合，這復可產生改良之複合物特性。

可用以製造一種填充陶瓷之金屬基質複合物之鋁合金，其最低含鎂量係依一項或多項變數諸如處理溫度、時間、輔助摻雜元素諸如矽或鋅之存在、陶瓷填充材料之性質、以及氣流之含氮量而定。在合金之含鎂量增加時，可使用較低之溫度或較短之加熱時間。而且，在一定之含鎂量，另外某些輔助摻雜元素諸如鋅，也允許使用較低之溫度。例如，可配合至少下列一項採用可工作範圍較低值之含鎂量，例如約為1至3重量百分數：高於最低之處理溫度、高氮濃度、或者一種或多種輔助摻雜元素。根據其在各種作業狀況之一般性應用，較佳為含有大約3至5重量百分數鎂之合金，在採用較低溫度及較短時間時，較佳為至少約5%。可採用以鋁合金之重量計超過大約10%之鎂含量，以使滲入所需之溫度狀況適度。在配合一種輔助摻雜元素時鎂含量可予以降低，但此等元素僅供輔助功用，並係連同上述特定量之鎂一起使用。例如，實際上沒有僅摻雜10%矽之額定純度之鋁在攝氏1000度滲入500粒度39Crystolon之床(Norton公司出品之99%純度碳化矽)。

採用一種或多種輔助摻雜元素以及氮在周圍氣體中之濃度，在一既定溫度也影響合金基質氮化之程度。例如，增加一種輔助摻雜元素諸如鋅或鐵在合金中之濃度，可用以降低滲入溫度並藉以減少氮化物形成，因而減低氮在氣體中之濃度可用以促進氮化物形成。

鎂在合金中之濃度也會影響在一既定溫度之滲入程度。因此，合金中較佳為包括至少約三重量百分數之鎂。低於此量之合金含量，諸如一重量百分數之鎂，會需要較高之處理溫度或一種輔助摻助元素以供滲入。在合金之鎂含量增加例如增加至至少約為五重量百分數時，或在鋁合金中存在有另一元素諸如鋅或鐵時，影響本發明之自然滲入過程所需之溫度便可為較低。溫度也可隨不同之陶瓷材料而改變。通常，在處理溫度至少約為攝氏700度，較佳至少約為攝氏800度，便將會發生自然而逐漸之滲入。一般超過攝氏1200度之溫度對該項處理似乎並無助益，而特別有益之溫度範圍經發現約為攝氏800至1200度。

在本方法，熔融之鋁合金係在一種含氮氣體在完成滲入所需之整個時間保持存在時，予以輸至一可滲透之陶瓷材料塊。此係藉使一連續氣流保持接觸於陶瓷材料與熔融鋁合金之相接處而予以完成。含氮氣體之流動速率雖然無關重要，但流動速率宜為足以補償任何由於氮化物在合金基質中形成而自大氣所損失之氮，並且也防止或抑制可能對熔融金屬具有氧化效應之空氣侵入。

如上所述，含氮氣體包含至少約10容積百分數之氮。申請人發現，氮濃度可能影響滲入之速率。尤其是，當氮濃度降低時，完成滲入所需之時間便會增加。如實例5-下之表I(列後)所示，在氮之濃度降低時，以含有5%鎂及5%矽之熔融鋁合金在攝氏1000度滲入氧化鋁所需之時間便增加。滲入係使用一種包含50容積百分數氮之氣體在五小時內

完成。使用一種包含30容積百分數氮之氣體，此時間增加至24小時，而使用一種包含10容量百分數氮之氣體則增至72小時。較佳為，該氣體在基本上包含100%氮。由於完成滲入需要較長之加熱時間，氮濃度通常不宜於在有效範圍之下限，亦即少於約30容積百分數。

本發明之方法可適用於很多種陶瓷材料，而填充材料之選擇將會依諸如鋁合金、作業狀況、熔融鋁與填充材料之反應性、以及最終複合物成品所尋求之性質而定。此等材料包括(a)氧化物，例如氧化鋁、氧化鎂、二氧化鈦、氧化鋯及氧化鉛；(b)碳化物，例如碳化矽及碳化鈦；(c)硼化物，例如二硼化鈦、十二硼化鋁；及(d)氮化物，例如氮化鋁、四氮化三矽、及二氮化鋯。如果填充材料有與熔融鋁合金發生反應之趨向，此可藉使滲入時間及溫度減至最低限度或在填料上提供一非反應塗層以為適應。填充材料可包含一基片，諸如碳或其他非陶瓷材料，該基片有一陶瓷塗層以防止基片免於發生化學反應或降解。適當之陶瓷塗層包括氧化物、碳化物、硼化物及氮化物。宜於供本方法使用之陶瓷包括微粒、小片、晶鬚及纖維形式之氧化鋁及碳化矽。纖維可為不連續(切碎形式)或為連續纖維形式，諸如多纖維麻屑。另外，陶瓷塊或壓片可為均態或非均態。

碳化矽與熔融鋁反應以形成碳化鋁，而如果使用碳化矽作為填充材料，則宜防止此種反應或使其減至最少。碳化鋁易於受到水份侵蝕，這可能使複合物變弱。因此，為使

此反應減至最少或防止此反應，碳化矽予以在空氣中預燒，以在其上形成一反應之二氧化矽塗層，或者鋁合金另予摻雜矽，或兩者兼行。在任一情形，效果為增加合金中之矽含量，以免除碳化鋁形成。可採用類似方法以防止與其他填充材料之不希望反應。

陶瓷材料之大小及形狀可為獲致複合物希望性質所需之任何大小及形狀。因此，由於滲入並不受填充材料之形狀所限制，故材料可為微粒、晶鬚、小片或纖維之形式。可以採用其他形狀諸如球形、小管、彈丸、耐火纖維布、及類似形狀。另外，材料之大小並不限制滲入作用，不過較小顆粒之塊完成滲入較之較大顆粒者，可能需要較高溫度或較長時間。另外，將予滲入處理之陶瓷材料塊為可滲透，亦即可滲透熔融鋁合金及含氮氣體。陶瓷材料可為可傾注密度或可予壓縮至一般密度。

本發明之方法不依賴使用壓力以迫使熔融金屬進入陶瓷材料塊，可製造實際均勻之鋁合金基質複合物，具有高容積分數之陶瓷材料及低孔隙度。使用低孔隙度初始陶瓷材料塊可獲致較高容積分數之陶瓷材料。如果陶瓷塊予以在壓力下壓實而該陶瓷塊不轉變為一有密閉槽孔隙度之致密體或轉變為一將會阻礙熔融合金滲入之完全密集結構，則也可獲致較高之容積分數。

申請人覺察，以鋁合金使陶瓷潤濕，對於藉一既定鋁合金/陶瓷系統之鋁滲入及基質形成，實為主要之滲入作用機構。在低處理溫度，發生可忽略或最少量之金屬氮化作

用，產生最少間斷相之氮化鋁散佈於金屬基質中。在接近溫度範圍之上限時，金屬之氮化作用較可能發生。因此可藉改變處理溫度而控制氮化物相在金屬基質中之量。氮化物生成變為較顯著之作業溫度，也隨諸如所使用之鋁合金及其相對於填料容積之量、以及所用氣體之氮濃度諸因素而改變。例如，在合金使陶瓷填料潤濕之能力減低以及氣體之氮濃度降低時，在給定之製程溫度下之氮化鋁形成之程度被認為會增加。

因此可在複合物形成時使金屬基質之組成適合，以使所成之產品具有一定之特性。在既定之系統，處理溫度可予選擇為控制氮化物生成。一種包含氮化鋁相之複合物產品將會顯示某些有利於或可改進該產品性能之特性。另外，鋁合金之自然滲入之溫度範圍可依所用之陶瓷材料而改變。在氧化鋁作為填充材料之情形，供滲入之溫度應該較佳為不超過大約攝氏1000度，俾確使不由於任何氮化物之大量形成而減低基質之延性。但如希望製成具有較小延性而較大勁度之複合物，則可採用超過攝氏1000度之溫度。由於在使用碳化矽作為填充材料時，相對於使用氧化鋁作為填料，鋁合金氮化程度較小，故可採用大約攝氏1200度之較高溫度以滲入其他陶瓷諸如碳化矽。

根據本發明之另一實施例，複合物具有一種氮化鋁外皮或表面。合金之量通常足夠在基本上滲入整個陶瓷材料床，亦即滲入至界定之邊界。但如在整個床或壓片已被滲入前熔融合金源用盡，而溫度未予降低以使合金固結，則由

於鋁合金滲入面表面部位之氮化而可能在複合物之外表面上或沿其形成氮化鋁層或區。床未被基質所嵌入之部份易於例如藉噴砂法予以去除。延長處理狀況也可在床之表面或滲入至其邊界之壓片形成氮化物外皮。例如，一可被熔融鋁合金潤濕之開口容器予以充填可滲透之陶瓷填料，陶瓷床之頂面並予曝露至氮氣。在床之金屬滲入至容器壁及頂面時，如果氮氣之溫度及流動繼續，在曝露表面之熔融鋁便將會氮化。氮化之程度可加以控制，並可在外皮層上形成為連續相或間斷相。因此可藉控制複合物表面上氮化物形成之程度，便可使該複合物適合特定用途。例如，可製成有氮化鋁表面層之鋁基質複合物，顯示具有相對於金屬基質之改良耐磨性。

如以下實例所顯示，熔融鋁鎂合金由於其使滲透氮氣之陶瓷材料潤濕之傾向而自然滲入可滲透之陶瓷材料塊。鋁合金中可包括輔助摻雜元素諸如矽及鋅，以允許使用較低溫度及較低鎂濃度。用以滲入未燒過之碳化矽，鋁鎂合金宜為其中包括10-20%或更多之矽，因為矽會使熔融合金與碳化矽之反應減至最低以形成氮化鋁。另外，本發明中所採用之鋁合金可包括各種其他摻雜元素，以使合金基質具有特別希望之機械及物理特性。例如，合金中可包括銅添加物以提供一種可予熱處理以增加硬度及強度之基質。

實例 1-10

此等實例說明利用鋁鎂合金、氧化鋁、含氮氣體、以及溫度一時間狀況之各種組合形成鋁合金基質複合物。以下

之表 I 中示諸特定之組合。

在實例 1-9 中，含有以重量計至少 1% 鎂之鋁鎂合金以及一種或多種輔助摻雜元素，藉使該合金之實心體與氧化鋁塊接觸，而予以輸至鬆散氧化鋁微粒之可滲透塊。氧化鋁微粒係予在可傾注密度容納於一耐火舟皿內。合金體之大小為 $2.5 \times 5 \times 1.3$ 公分。合金陶瓷組合然後在熔爐中在有含氮氣體以每分鐘 200-300 立方公分速率流動時予以加熱。在表 I 之狀況下，除了表 II 發生部份滲入外，均發生熔融合金自然滲入氧化鋁材料床。申請人發現，重量 43-45 克之合金體通常足夠完全滲入 30-40 克之陶瓷塊。

如上文所解釋，在氧化鋁填料滲入時，在基質合金上可形成氮化鋁。形成氮化鋁之程度可由合金之百分數重量增加，亦即相對於完成滲入所用合金量之合金重量增加所決定。也可能由於鎂或鋅之揮發作用而發生重量損失，此項揮發作用主要為時間及溫度之函數。此項揮發效應未予直接計測，並且氮化作用計測結果未將此項因素計入。以鋁完全轉變為氮化鋁為基準，理論之百分數重量增加可高達 52。使用此項標準，在鋁合金基質上之氮化物形成經發現隨溫度增高而增加。例如，實例 8 (後列表 I) 之 5 鎂-10 矽合金之百分數重量增加在攝氏 1000 度為 10.7%，但除了在攝氏 900 度外實際重複此相同實驗時 (未示於表 I)，百分數重量增加為 3.4%。後列實例 14 也有相似之結果。因此可藉在一定之溫度間隔以內工作而預先選擇基質之組份並因而預先選擇複合物之特性或使其適合。

除了滲入可滲透之陶瓷粒材料體以形成複合物外，並可藉滲入纖維材料之織物而製成複合物。如實例10中所示，一長2.2公分直徑2.5公分重29克之鋁-3%鎂合金圓筒予以包捲杜邦公司FP氧化鋁纖維所製並且重3.27克之織物。然後在有合成氣體存在時，合金織物組合予以加熱。在此等狀態下，合金自然滲入氧化鋁織物而產生一種複合物產品。

氮大氣似乎誘使合金自然滲入陶瓷塊內，而並不受任何特殊理論或解釋所約束。為確定氮之重要性，申請人曾進行一項採用無氮氣體之對照實驗。如表I中所示，除了使用一種無氮氣體外，對照實驗第1號係以實例8之相同方式所進行。在此等狀況下，申請人發現熔融鋁合金之滲入氧化鋁床墊。

申請人曾對若干鋁合金基質複合物進行掃描電子顯微鏡圖像分析，以確定複合物中陶瓷填料、合金基質及孔隙度之容積分數。結果指示，陶瓷填料對合金基質之容積比通常約大於1:1。例如，在實例3之情形，申請人發現，以容積計，複合物含有60%氧化鋁、39.7%金屬合金基質及0.3%孔隙度。

圖1之顯微照相為一種實際根據實例3所製成之複合物。圖中看出氧化鋁微粒10嵌於鋁合金之基質12上。檢視相邊界可看出，在氧化鋁微粒與基質合金之間有近密之接觸。比較圖2及圖3將會明白看出在攝氏850度滲入時發生最少之合金基質氮化作用。氮化物在金屬基質中之量由X-光繞射分析予以證實，此項分析顯示鋁及氧化鋁為最高，而氮

化鋁僅為次高。

既定鋁合金-陶瓷-氮化氣體系統之氮化作用程度將會依既定時間之溫度增高而增加。因此，如參照圖2可看出，除溫度為攝氏900度及時間為24小時外，採用製成圖1複合物之諸參數，便發現氮化作用程度大為增加。此項實驗將在以下作為實例3a。比較圖1及圖2很容易明白看出深灰色區域14所示之較大氮化物形成範圍。

申請人發現，可藉選擇填料之類型及大小以及藉選擇處理狀況而使複合物之特性適合。申請人曾製成一種複合物以證明此項可能性，除了在攝氏1000度歷時24小時並採用90粒度而非220粒度填料外，該複合物係以實例3中所用之合金及處理狀況所製成。此複合物同實例3b之密度及彈性模數以及實例3a者列示於下：

實驗編號	溫度(°C)	密度(g/cc)	楊氏模數(GPa)
3a	900	3.06	154
3b	1000	3.13	184

以上所示之結果例證填料及處理狀況之選擇可用以改變複合物之性質。明顯不同於所示之結果，鋁之楊氏模數為70GPa。圖2與圖3之比較也顯示，在實例3b中所形成之氮化鋁濃度遠高於實例3a中者。填料粒之大小在二實例中雖然不同，但較高之氮化鋁濃度據信為較高處理溫度之結果，並且被認為係實例3b複合物較高楊氏模數之主要原因（氮化鋁之楊氏模數為345GPa）。

表 I

鋁基質-氧化鋁複合物

實驗編號	對照 實驗 編號	鋁合金 組份 <u>a</u> (%)	Al_2O_3 <u>微粒大小</u>	氣體 組份 (%)	滲入 溫度 ($^{\circ}C$)	滲入 時間 (小時)
1		3鎂-5矽	220-粒度	合成 氣體 ^b	1000	5
2		1鎂-5矽	220-粒度	合成 氣體	1000	5
3		3鎂-5矽 -6鋅	220-粒度	合成 氣體	850	10
4		5鎂-5矽	220-粒度	合成 氣體	900	5
5		5鎂-5矽	90-粒度	50/50 氮/氫	1000	5
6		5鎂-5矽	90-粒度	30/70 氮/氫	1000	24
7		5鎂-5矽	90-粒度	10/90 氮/氫	1000	72
8		5鎂-10矽	220-粒度	合成 氣體	1000	10
9		5鎂-10矽	220-粒度	氮	1000	10
10		3鎂	織物	合成 氣體	1100- 1200	2

1 5鎂-10矽 220-粒度 96/4 1000 10

氮 / 氫

a其餘為鋁

b96%氮 / 4%氫

實例 11-21

在本發明中可採用氧化鋁以外之其他陶瓷材料。如表 II 之實例 11-21 所示，可製成以碳化矽加強之鋁合金基質複合物。可採用含鎂鋁合金、碳化矽加強材料、含氮氣體、以及溫度 / 時間狀況之各種組合，以提供此等複合物。除了碳化矽取代氧化鋁外，係遵循實例 1-9 中所述之程序。氣流速率為 200-350 立方公分 / 分鐘。在表 II 實例 11-21 中所述之狀況下，申請人發現合金自然滲入碳化矽塊。

在此等實例所製成之複合物中，碳化矽對鋁合金之容積比通常大於 1:1。例如，實例 13 產品之圖像分析 (如上所述) 指示，該產品包含 57.4% 碳化矽、40.5% 金屬 (鋁合金及矽) 以及 2.1% 孔隙度 (均以容積計)。

完成自然滲入所用之合金之鎂含量關係重要。就此方面而言，申請人曾進行實驗採用表 II 對照實驗 2 及 3 之狀況，以確定無鎂時對於鋁合金自然滲入碳化矽能力之影響。在此等對照實驗之狀況下，申請人發現，在合金中未包括鎂時便不發生自然滲入。

氮氣體之存在也很重要。因此，申請人曾進行對照實驗第 4 號，除了使用無氮氣體即氫外，在該實驗中係採用實驗 17 之狀況。在此等狀況下，申請人發現熔融之合金未滲

入碳化矽塊。

如以上所解釋，溫度可能影響氮化作用之範圍，如在五種不同溫度重複實驗14所例證者。以下之表Ⅱ示在攝氏800度所作之實驗14，以及重量增加為1.8%，但在溫度攝氏900、1000及1100度重複該實驗時，重量增加分別為2.5%、2.8%及3.5%，而在攝氏1200度所作之一項實驗並顯著增加至14.9%。請予察知，在此等實驗中重量增加係較之採用氧化鋁之諸實驗中者為低。

在本發明之複合物中可採用氧化鋁及碳化矽以外之各種材料作為陶瓷填充材料。包括鋯、氮化鋁及二硼化鈦之此等材料分別示於實例22-24。

表 II

鋁基質-碳化矽複合物

實驗編號	對照 實驗 編號	鋁合金 組份	碳化矽 類型	氣體 組份 (%)	溫度 (℃)	時間 (小時)
11	-	3鎂	500-粒度 微粒 ^{a.b}	合成 氣體	1000	24
12	-	3鎂-10矽	" "	合成 氣體	1000	24
	2	純鋁	" "	合成	1000	24
	3	10矽	" "	體體	1000	24
13	-	3鎂-15矽	500-粒度 微粒 ^b	合成 氣體	950	24
14	-	5鎂-15矽	500-粒度 微粒 ^{a.b}	合成 氣體	800	10
15	-	5鎂-15矽	500-粒度 微粒 ^b	合成 氣體	1000	10
16	-	5鎂-15矽	" "	氮	1000	10
-	4	5鎂-15矽	" "	氫	1000	10
17	-	5鎂-17矽	" "	合成	1000	10
18	-	1鎂-3矽	" "	氣體	1200	10
19	-	5鎂-15矽	鬆散碳化 矽纖維 ^c	合成 氣體	950	18
5.6密耳						

20	-	5鎂-15矽	碳化矽晶	合成	850	24
			鬚 ^b	氣體		
21	-	5鎂-15矽	切碎碳化	合成	900	24
			矽纖維 ^e	氣體		

a 在攝氏1250度預燒24小時。

b 39Crystolon(99⁺%純碳化矽-Norton公司)。

c AVCO特殊材料公司出品。

d 壓緊之壓片置於氧化鋁舟皿中之氧化鋁床墊上。

e 日本礮料公司出品之Nicalon纖維。

實例 22

一種含有5%鎂及10%矽之鋁合金在合成氣體之大氣中在攝氏900度予以熔化接觸於氧化鋁微粒床墊(Magnesium Elektron公司出品之220粒度SCMg3)之表面。在此等狀況下，熔融合金自然滲入氧化鋁床墊，產生一種金屬基質複合物。

實例 23

除了小於10微米粒度之氮化鋁粉(Elektroschmelzwerk Kempton公司出品)取代氧化鋁外，兩次實驗採用實驗1-9中所述之程序。所組成之合金及床墊在氮大氣中在攝氏1200度予以加熱12小時。合金自然滲入氮化鋁床墊，產生一種金屬基質複合物。如百分數重量增加計測結果所決定，此項實驗曾以3鎂及3鎂-10矽獲致最少之氮化物形成而有極佳之滲入及金屬基質形成。申請人發現，單位重重量增加僅分別為9.5%及6.9%。

實例 24

除了平均粒度為5-6微米之二硼化鈦粉(聯合碳化物公司出品之HTC級)取代氮化鋁粉外,實例23中所述之程序予以重複。與實例23相同組份之鋁合金自然滲入該粉並形成一種均勻之金屬基質將粉黏合在一起,而在合金中有最少之氮化物形成。Al-3Mg及Al-3Mg-10Si分別獲得11.3%及4.9%之單位重量增加。

與習知之金屬基質複合物技術比較,本發明無需高壓或真空以供製造具有廣範圍陶瓷載量而有低孔隙度之鋁基質複合物,另並供使複合物具有適合之特性。

發明之名稱：

金屬基質複合物及其製法

四、發明摘要：

一種陶瓷加強鋁基質複合物係在有一種包含大約10-100%氮(以容積計)其餘為非氧化氣體例如氫或氫之氣體存在時，使一種熔融之鋁鎂合金與一可滲透之陶瓷材料塊接觸所形成。在此等狀況下，熔融鋁在正常大氣壓力下自然滲入陶瓷塊。一鋁實心體可置於靠近一可滲透之陶瓷材料床墊，並使其成熔融狀態，較佳為至少約攝氏700度，俾藉滲入而形成鋁基質複合物。除了鎂以外，可配合鋁採用輔助性摻雜元素。所成之複合物製品在鋁基質及(或)氮化鋁外表面層上可含有一種間斷氮化鋁相。

附註：本案已向美國申請專利，申請日期：1987年5月13日，案號：049,171號。

五、發明說明：

發明之背景

發明之範圍

本發明係關於一種在有氮存在時藉一可滲透之陶瓷填料塊與一種熔融金屬，尤指一種熔融鋁合金之自然滲透而製造一種金屬基質複合物之方法。本發明也係關於藉該方法所製成之鋁基質複合物。

先前技藝之說明

包含一種金屬基質及一種加固或加強相諸如陶瓷細粒、晶鬚、纖維或類似物之複合物製品，由於其兼具加固相之

六、申請專利範圍

1. 一種製造金屬基質複合物之方法，包含：

(a) 提供一鋁合金為包含鋁及至少1重量百分數鎂及一可滲透之陶瓷填充材料塊；

(b) 在一氣體為包含10至100容積百分數氦，較佳為包含至少50容積百分數氦，其餘為包含氬或氬或類似非氧化氣體之非氧化氣體之存在下，在700至1200℃之溫度下，使上述在熔融狀態之鋁合金接觸於上述可滲透塊，並以上述熔融鋁合金滲入上述可滲透塊，上述可滲透塊之上述滲入為在無需外部壓力或真空下自然發生；以及

(c) 在上述塊被滲入達一合意之量後，容許上述熔融鋁合金固結以形成嵌有上述陶瓷填充材料之實心金屬基質結構。

2. 申請專利範圍第1項之方法，其中上述鋁合金含有以重量計至少3%鎂。

3. 申請專利範圍第1項之方法，其中上述鋁合金除鎂外含有至少一種摻雜元素。

4. 申請專利範圍第1項之方法，其中上述陶瓷填充材料係由氧化物、碳化物、硼化物及氮化物所組成之群中選出。

5. 申請專利範圍第4項之方法，其中上述陶瓷填充材料包含氧化鋁，並且上述溫度高達1000℃。

6. 申請專利範圍第4項之方法，其中上述陶瓷填充材料為碳化矽，並且上述溫度高達1200℃。

7. 申請專利範圍第4項之方法，其中上述陶瓷填充材料

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

申請專利範圍

包含氧化鋯。

8. 申請專利範圍第4項之方法，其中上述陶瓷填充材料包含二硼化鈦。

9. 申請專利範圍第4項之方法，其中上述陶瓷填充材料包含氮化鋁。

10. 申請專利範圍第1項之方法，其中氮化鋁係在金屬基質上形成為間斷相。

11. 申請專利範圍第10項之方法，其中存在於上述基質中之氮化物之量係於溫度增高時增多。

12. 申請專利範圍第1項之方法，其中上述陶瓷填充料係由一填料基片及一陶瓷層所組成，該塗層係由氧化物、碳化物、硼化物、及氮化物所組成之群中選出者。

13. 申請專利範圍第12項之方法，其中上述填料基片係由碳所組成者。

14. 申請專利範圍第12項之方法，其中上述填料基片係由碳纖維所組成者。

15. 一種製造在其上含有一層氮化鋁之鋁合金基質複合物之方法，該方法包含：

(a) 使一包含鋁及至少1重量百分數鎂之鋁合金位於靠近一可滲透之陶瓷填充材料塊；

(b) 在一包含10至100容積百分數氮及其餘為非氧化氣體之氣體存在下，使上述鋁合金於溫度為700-1200℃下熔化並接觸於上述可滲透塊，並且以上述熔融鋁合金滲入上述可滲透塊，上述可滲透塊之上述滲入係在無需施加外部壓

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

力及真空下自然發生；以及

(c)在上述塊被滲入達一合意之量後，在有上述氣體之存在下保持上述鋁合金熔融，以在上述塊之至少一表面上形成氮化鋁，然後容許上述鋁合金固結，以形成嵌有上述陶瓷填充材料並容納有氮化鋁於或靠近於其至少一表面上之實心鋁合金基質結構。

16. ^如申請專利範圍第15項之方法，其中一層氮化鋁係形成於上述至少一表面上，並且該氮化鋁層之厚度係於熔融鋁對上述氣體之曝露時間增加時增加。

17. ^如申請專利範圍第15項之方法，其中一層氮化鋁係形成於上述至少一表面上，並且該氮化鋁層之厚度於上述熔融鋁合金之溫度增高時增加。

18. 一種依據申請專利範圍第1項之方法所製成之鋁合金基質複合物，其包含一種陶瓷填充材料嵌入鋁合金之實心基質，該合金含有一種間斷氮化鋁相。

19. 一種依據申請專利範圍第1項之方法所製成之鋁合金基質複合物，其包含一種有陶瓷塗層之填充材料嵌入鋁合金之實心基質，該合金含有一種間斷氮化鋁相。

20. ^如申請專利範圍第16項之方法，其中上述氮化鋁層之厚度於上述熔融鋁合金之溫度增高時增加。

21. 一種製造複合物體之方法，包含：

(a)提供一包含鋁及至少1重量百分數鎂之鋁合金；

(b)提供一可滲透之陶瓷填充材料塊；

(c)在一包含主要為氮，其餘為非氧化氣體之氣體存在

209680

A7
B7
C7
D7

六、申請專利範圍

下，及溫度為 $1100-1200^{\circ}\text{C}$ 下使熔融狀態之鋁合金接觸於可滲透塊，並以熔融鋁合金滲入可滲透塊，且在可滲透塊中形成氮化鋁之間斷相，其中上述可滲透塊之上述滲入為在無需外部壓力及真空下自然發生；以及

(d)在上述塊之合意滲入量後，容許上述熔融鋁合金固結以形成一種嵌入陶瓷填充材料之結構。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

82. 1. 20
209880



82. 1. 20
修正本



12

第 1 圖



14

第 2 圖

209880



第3圖